I. Synthese der 5- oder 7-Methoxy-phenanthren-9-carbonsäure.

II. Bromierung von Oxybenzaldehyden.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

GENEHMIGT

VON DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT

ZU BERLIN.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Von

Willy Selle
aus Motzen b. Mittenwalde.

Tag der Promotion: 14. Dezember 1910.

74

Referenten:

Prof. Dr. **Fischer.**

Prof. Dr. **Nernst.**

Emil Ebering, Berlin NW., Mittelstraße 39.

Meiner lieben Mutter

I.

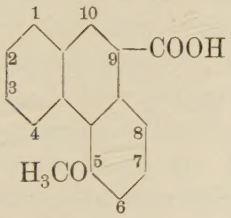
Synthese der 5- oder 7-Methoxy-phenanthren-9-carbonsäure.

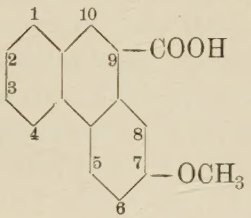
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535712_0105

Theoretischer Teil.

Die in der vorliegenden Arbeit dargestellte 5- bezw. 7-Methoxy-phenanthren-9-carbonsäure



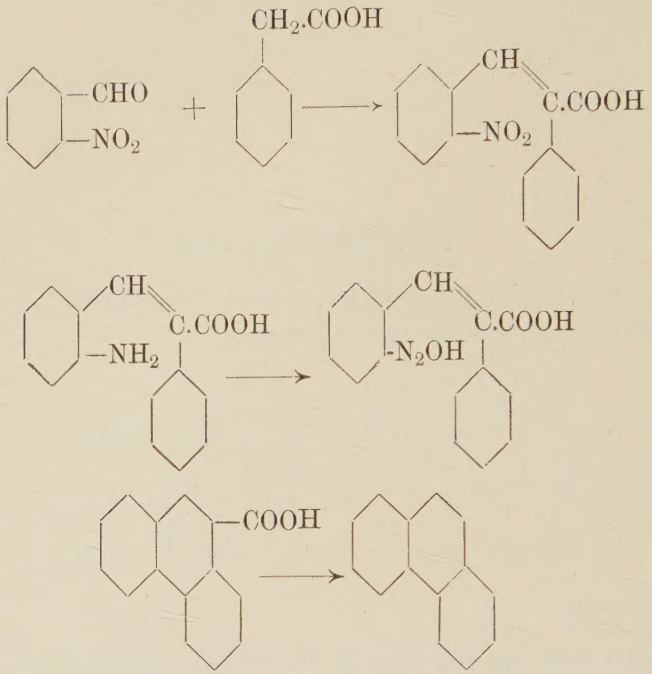


gründet sich auf die von R. Pschorr aufgefundene Synthese des Phenanthrens und seiner Derivate[1].

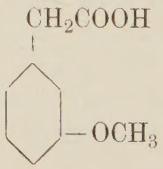
Diese erfolgt in der Weise, daß zunächst o-Nitrobenzaldehyd und phenylessigsaures Natrium bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid kondensiert werden. Unter Abspaltung von Wasser entsteht hierbei die α-Phenyl-o-nitro-Zimtsäure. Nach erfolgter Reduktion der Nitrosäure zur entsprechenden Aminosäure erhält man durch Diazotieren der letzteren und Abspaltung von Stickstoff unter Bildung eines Ringschlusses die Phenanthren-9-carbonsäure. Aus dieser läßt sich durch Destillation oder durch Erhitzen im Einschlußrohr Kohlensäure abspalten, so daß man zum Phenanthren gelangt. Schematisch angedeutet verläuft die Synthese auf folgende Weise:

---

1. B. 29, 496; 33, 176, 1610, 1826; 34, 3998; 35, 4402, 4412; 39, 3106; 40, 2001.

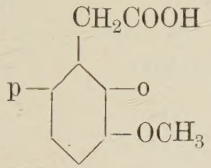


Die Uebertragung dieser Synthese auf die Derivate des o-nitro-benzaldehyds und der Phenylessigsäure mußte zu Phenanthrenderivaten von bekannter Konstitution führen, mit Ausnahme des vorliegenden Falles, wo in die Phenylessigsäure ein Substituent — das Methoxyl — in Meta-Stellung zum Essigsäurerest eingetreten war

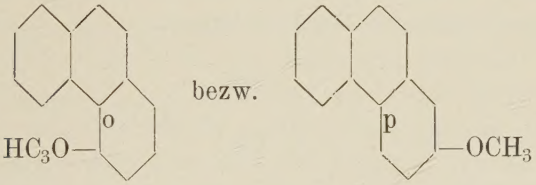


Bei Verwendung eines metasubstituierten Phenylessigsäurederivates sind nämlich für den Ringschluß zwei Mög-

lichkeiten gegeben. Wie zu ersehen ist, stehen für die Bildung des Ringes zwei o-Stellungen zur Verfügung



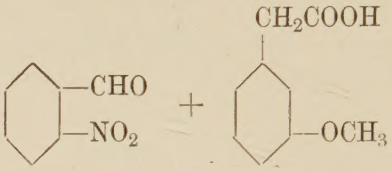
von denen die eine, mit o bezeichnete, dem Metasubstituenten benachbart ist, die andere, p, demselben gegenüberliegt. Erfolgt nun der Zusammenschluß zum Phenanthrenring an der mit o bezeichneten Stelle, so wird dem Metasubstituenten der Phenylessigsäure die Stellung 5 im Phenanthrenkern zugewiesen. Tritt dagegen die mit p bezeichnete Stellung beim Ringschluß in Reaktion, so resultiert ein Phenanthrenderivat, in welchem der Metasubstituent die Stellung 7 im Phenanthrenkern einnimmt.



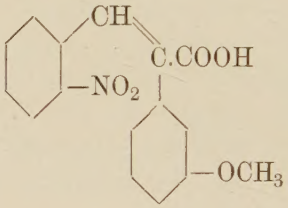
Durch die im Nachfolgenden ausgeführte Synthese sollte nun ermittelt werden, welche dieser beiden Möglichkeiten bevorzugt wird.

Ausgangsmaterialien für die Synthese waren der o-nitrobenzaldehyd und die m-Methoxy-Phenylessigsäure. Letztere wurde aus m-Oxy-benzaldehyd dargestellt, der zunächst methyliert wurde. Der methylierte Aldehyd lieferte in den entsprechenden Alkohol, das Chlorid und Cyanid, übergeführt durch Verseifen des letzteren die m-Methoxy-phenylessigsäure.

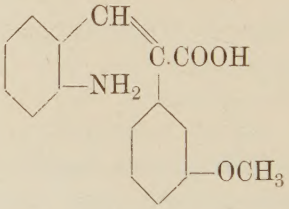
In der ersten Phase kondensierte ich den o-Nitro-benzaldehyd mit der m-Methoxy-phenylessigsäure



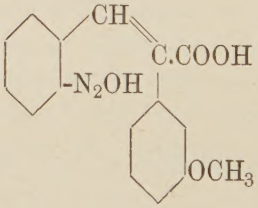
Es bildete sich in glatter Reaktion die 3-Methoxy-phenyl-o-nitro-Zimtsäure



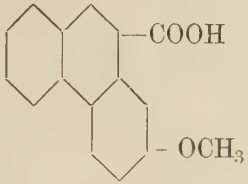
Die Reduktion gelang in der üblichen Weise zur 3-Methoxy-phenyl-o-Amino-Zimtsäure



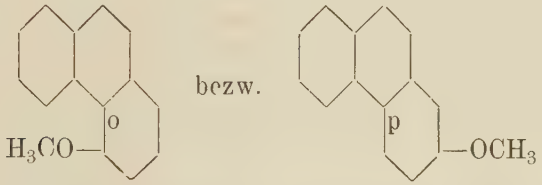
die über das Diazoniumsalz



unter Abspalten von Stickstoff in die Methoxy-phenanthren-9-carbonsäure übergeführt wurde.



Die Abspaltung von CO_2 mußte jetzt entweder zum 5 (bezw. 4) oder zum 7 (bezw. 2) Methoxy-phenanthren führen



Beide Phenanthrenderivate waren auf anderem Wege hergestellt und bekannt[2] und lagen somit zum Vergleich vor.

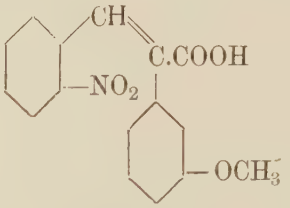
Der Stellungsnachweis der Methoxylgruppe wurde jedoch dadurch vereitelt, daß es nicht gelang, aus der Methoxy-phenanthren-carbonsäure CO_2 abzuspalten. Die in analogen Fällen angewandten Methoden der Destillation und des Erhitzens mit Essigsäureanhydrid im Einschlußrohr, die bisher glatt zum Ziele zu führen pflegten, versagten hier vollkommen. Bei allen diesbezüglichen Versuchen wurde die Carbonsäure in der Hauptmenge unverändert zurückgewonnen.

2. B. 34, 4003. C. 1902. I. 102.

Experimenteller Teil.

Synthese der 5- oder 7-Methoxy-phenanthren-9-carbonsäure.

3-Methoxy-phenyl-o-nitro-Zimtsäure.



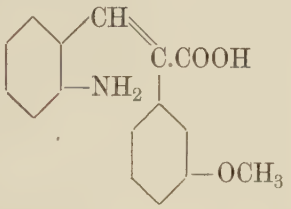
8,5 g 3-Methoxy-phenyl-essigsaures Natrium werden mit 60 ccm Essigsäureanhydrid und 8,6 g o-nitro-benzaldehyd 120 Stunden im Einschlußrohr auf 100° erhitzt. Der Rohrinhalt bildet eine halbfeste kristallinische Masse. Zur Zerstörung des Essigsäureanhydrids setzt man 60 ccm Wasser hinzu und erwärmt. Beim Eingießen der Lösung in 300 ccm Wasser scheidet sich ein halbfestes Oel ab. Die überstehende wässrige Flüssigkeit wird abgegossen, der Rückstand in Aether aufgenommen (wobei ein Teil schwer löslich ist) und mit verdünntem Ammoniak durchgeschüttelt. Beim Arbeiten in konzentrierter Lösung scheidet sich ein Ammoniumsalz ab, das durch Abfiltrieren getrennt und mit Aether gewaschen wird. Dieses Salz löst man in Wasser und fällt es durch Ansäuern mit Salzsäure als wachsartige Masse aus (6,2 g). Die ausgefällte Säure löst sich leicht in Methylalkohol, Alkohol, Aether und Chloroform. Durch Lösen in vier Teilen Methylalkohol und durch Zusatz von 2—3 Teilen Wasser zur heißen Lösung wird die Säure als hellgelbe Kristallmasse gewonnen. Nach nochmaligem Umkristallisieren bildet sie hellgelbe Prismen, die bei 145° (korr.) schmelzen (Ausbeute an Rohprodukt ca. 80%).

Analyse:

0,1650 g Subst.: 7,1 ccm N (18°, 751 mm).

Für $C_{16}H_{13}O_5N$ (Mol. Gew. 299):
Ber.: N 4,69.
Gef.: N 4,98.

3-Methoxy-phenyl-o-Amino-Zimtsäure.

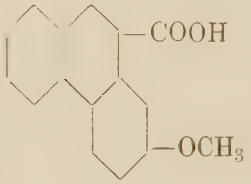


5,6 g Nitrosäure werden in 56 ccm Wasser und wenig Ammoniak unter Erwärmen gelöst und in einzelnen Portionen in ein Reduktionsgemisch eingetragen. Zu diesem Zwecke löst man 36 g Eisensulfat in 90 ccm Wasser, fällt mit 90 ccm konzentriertem Ammoniak und erhitzt das Ganze auf 93°. In dies Gemisch wird die Nitrosäure nach und nach eingetragen und zum Schluß eine Viertelstunde auf dem Wasserbade erhitzt. Vom Eisenschlamm filtriert man ab kühlt mit Eis und fällt die in Lösung befindliche Aminosäure durch Salzsäure aus. Die auf dem Filter harzig sich zusammenballende Masse wird in 17 ccm Methylalkohol gelöst, gut gekühlt und mit 17 ccm verdünnter Schwefelsäure versetzt. Es erfolgt zunächst Trübung, dann bald gelbe Kristallisation und auf weiteren Zusatz von Schwefelsäure geht die Säure unter Farbenumschlag in das gelbrote kristallinische Sulfat über (7,4 g, Ausbeute ca. 63%). Das Sulfat bildet aus drei Teilen Methylalkohol und Zusatz von einem halben Kubikzentimeter Schwefelsäure Nadeln. Es ist löslich in Methylalkohol, Aethylalkohol, Chloroform, Aceton und Eisessig, unlöslich in Aether und Petroläther. Schmelzpunkt 231° (korr.).

Analyse:
0,3635 g Subst.: 0,1316 g $BaSO_4$.

Für $(C_{16}H_{15}O_3N)_2H_2SO_4$ (Mol. Gew. 636):
Ber.: S 5,04.
Gef.: S 4,97.
0,1750 g Subst.: 6,75 ccm N (23°, 754 mm).
Ber.: N 4,40.
Gef.: N 4,41.

5- oder 7-Methoxy-phenanthren-9-carbonsäure.



1,5 g Aminosäure werden in 10 ccm Methylalkohol und 1 ccm verdünnter Schwefelsäure unter Erwärmen gelöst, abgekühlt und nochmals mit 4 ccm Schwefelsäure versetzt, darauf mit 7,5 ccm normaler Natriumnitritlösung unter guter Kühlung mit Eis diazotiert. Die trübe Lösung wird unter weiterer dauernder Kühlung mit 30 ccm verdünnter Schwefelsäure und 90 ccm Wasser versetzt. Von der sich allmählich abscheidenden geringen Menge einer körnigen Substanz filtriert man ab und erhitzt. Unter Stickstoffentwicklung scheidet sich die Säure kristallinisch ab (0,8 g). Aus 16 ccm Methylalkohol umkristallisiert bildet die Carbonsäure Nadeln vom Schmelzpunkt 241° (korr.), die in Methyl- und Aethylalkohol leicht löslich sind (Ausbeute ca. 45%).

Analyse:
0,2365 g Subst.: 0,6574 g CO_2; 0,1060 g H_2O.
Für $C_{16}H_{12}O_3$ (Mol. Gew. 252):
Ber.: C 76,19; H 4,76.
Gef.: C 75,81; H 5,01.

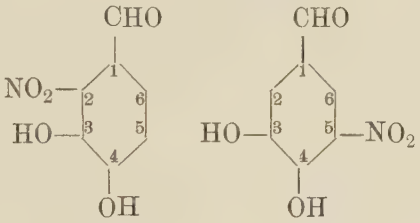
II.

Bromierung von Oxybenzaldehyden.

Theoretischer Teil.

1. Bromierung von Protocatechualdehyd.

Während für die Nitroderivate von Protocatechualdehyd und seinem Methyläther, dem Vanillin, der Stellungsnachweis der Nitrogruppe erbracht ist[1], fehlen die Untersuchungen über den Verlauf der Bromierung bei genanntem Aldehyd. Bekannt von den Nitroderivaten des Protocatechualdehyds sind der 2- und 5-nitroprotocatechualdehyd

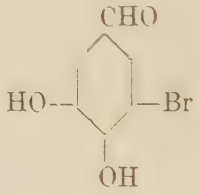


Versuche zur Bromierung des Protocatechualdehyds waren erst in letzter Zeit bei dem Methyläther desselben, dem Vanillin, angestellt worden[2]. Hierbei konnte deutlich gezeigt werden, welche gegenseitige Beeinflussung bei ihrer verschiedenen aufeinanderfolgenden Einführung die Substituenten erfuhren. Durch direkte Bromierung des Vanillins war ein 5-Brom-Vanillin erhalten worden. Der Substituent war also in Meta-Stellung zur Aldehydgruppe getreten, deren Einfluß hier vorherrschte. Durch Methylieren erhielt man

1. B. 32, 3406; 36, 2933, 3528. C. 1903. II. 888, 1378.
2. Stoof, Diss. 1908.

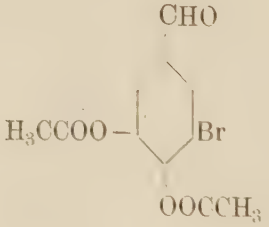
den 5-Brom-Vanillinmethyläther. Wurde dagegegen das umgekehrte Verfahren eingeschlagen, d. h. das Vanillin zuerst methyliert und dann bromiert, so trat unter dem Einfluß der Methoxylgruppe der Substituent in Ortho-Stellung zur Aldehydgruppe und es resultierte der 6-Brom-Vanillinmethyläther.

Analog sind bei der Bromierung von Protocatechualdehyd unter dem Einfluß der Aldehyd- und der Hydroxylgruppe verschiedene Stellungsmöglichkeiten gegeben. Es zeigte sich nun, daß der Einfluß der Aldehydgruppe überwog und bei der Bromierung des Aldehydes das Bromatom die Stellung 5 eingenommen hatte.



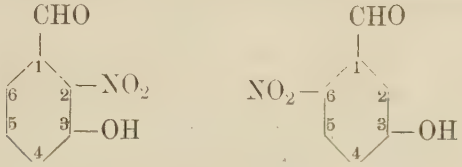
Durch Methylieren letzteren Körpers erhielt ich den Dimethyläther des Bromprotocatechualdehyds, der sich als identisch erwies mit dem bereits bekannten 5-Brom-Vanillinmethyläther.

Die Acetylierung führte zum Diacet-5-Brom-Protocatechualdehyd.



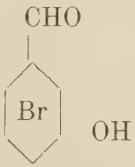
2. Bromierung von Meta-oxy- und Methoxy-benzaldehyd.

Ebenso wie vom Protocatechualdehyd sind auch vom m-oxy-benzaldehyd Nitroderivate bekannt. Die Nitrierung des Aldehydes führt zu drei isomeren Verbindungen, von denen in der Hauptsache der 2- und 6-nitro-3-oxybenzaldehyd entstehen, in geringer Menge der 5-nitroaldehyd[3].

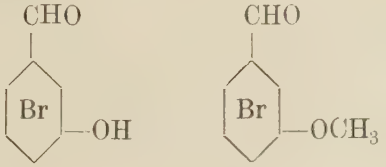


Führt man statt der Nitrogruppe Brom als Substituenten in den Aldehyd ein, so ist anzunehmen, daß auch dieses eine der bevorzugten Stellungen 2 oder 6 einnimmt.

Bei der Bromierung des m-oxy-benzaldehyds ergab sich zunächst, daß nur ein Bromderivat entsteht

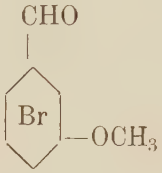


was desgleichen der Fall war, als der Methyläther des m-oxy-benzaldehydes der Bromierung unterworfen wurde. In beiden Fällen nimmt der eingeführte Substituent die gleiche Position ein. Der Nachweis bezüglich der gleichen Stellung des Broms in beiden Derivaten

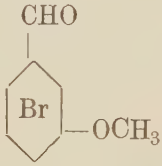


3. B. 15, 2052, 3052.

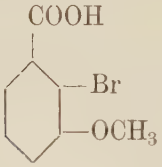
konnte dadurch erbracht werden, daß der zuerst erhaltene Brom-m-oxy-benzaldehyd in seinen Methyläther übergeführt wurde, der sich als identisch erwies mit dem dargestellten bromierten m-methoxy-benzaldehyd

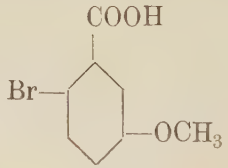


Um über die Stellung des Halogens Aufschluß zu erhalten, wurde angestrebt, den bromierten Aldehyd in ein Benzolderivat bekannter Konstitution überzuführen. Zu diesem Zwecke wurde in der Weise vorgegangen, daß zunächst der Brom-m-methoxy-benzaldehyd



mittelst Kaliumpermanganat zu der entsprechenden Brom-m-methoxy-benzoesäure, für die hauptsächlich die Konstitution eines 2,3- oder eines 3,6-Derivates in Betracht kam,



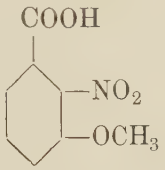


oxydiert wurde.

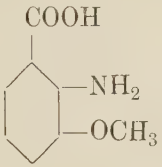
Andererseits ging ich aus vom 2-nitro-m-methoxy-benzaldehyd, den ich nach der Vorschrift von Rieche[4] dar-

4. B. 22, 2348.

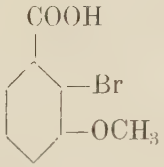
gestellt hatte. Diesen Aldehyd oxydierte ich mittelst Kaliumpermanganat zur 2-nitro-m-methoxy-benzoesäure



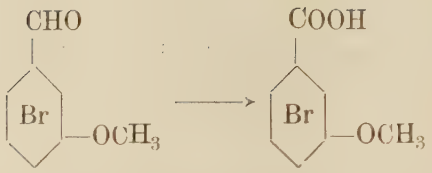
Die erhaltene Nitrosäure lieferte bei der Reduktion mit Eisenoxydulhydrat in ammoniakalischer Lösung die entsprechende 2-amino-3-methoxy-benzoesäure



Durch Diazotieren derselben und Verkochen mit Kupferbromür erhielt ich nach der Sandmeyerschen Reaktion unter Abspaltung von Stickstoff die 2-brom-3-methoxy-benzoesäure



in der also das Halogen auf Grund des eingeschlagenen Weges die Stellung 2 innehatte. Die auf diese Weise dargestellte 2-brom-3-methoxy-benzoesäure erwies sich jedoch nicht mit der durch Oxydation des Brom-m-methoxy-benzaldehyds



erhaltenen Brom-3-methoxy-benzoesäure identisch.

Es ergibt sich also daraus, daß bei der Bromierung von m-oxy-benzaldehyd sowie von m-methoxy-benzaldehyd der eingeführte Substituent nicht die Stellung 2 einnimmt, sondern daß ihm höchstwahrscheinlich die Position 6 im Benzolring zugewiesen werden muß.

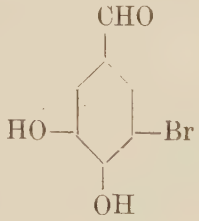
Die Herstellung der zur Identifizierung notwendigen 6-brom-3-methoxy-benzoesäure ist bereits von anderer Seite auf einem, dem eben beschriebenen analogen Wege gleichzeitig in Angriff genommen worden.

Experimenteller Teil.

1. Bromierung des Protocatechualdehyds.

Der für die folgenden Versuche angewandte Protocatechualdehyd wurde nach der Vorschrift von Wegscheider[5] aus Piperonal durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid dargestellt und durch Umkristallisieren aus Toluol rein erhalten.

5-Brom-protocatechualdehyd.



5. M. 14, 382.

2,8 g Protocatechualdehyd löst man in 28 ccm Eisessig und setzt bei Zimmertemperatur 5 ccm Bromlösung hinzu (2,1 ccm Brom mit Eisessig auf 10 ccm aufgefüllt). Nach vollendeter Zugabe kristallisiert beim Reiben ein gelbroter Körper aus (2,1 g), derselbe wird abfiltriert und die Mutterlauge mit 28 ccm 50 proz. Essigsäure versetzt. Es erfolgt nochmals Kristallisation (Ausbeute ca. 53 %). Aus 5 Teilen Alkohol und wenig Wasser kristallisieren Nadeln aus, die sich in Eisessig und Alkohol leicht lösen und bei 230° (korr.) schmelzen.

Analyse:

0,1488 g Subst.: 0,2112 g CO_2; 0,0354 g H_2O.

Für $C_7H_5O_3Br$ (Mol. Gew. 217):

Ber.: C 38,71; H 2,30.

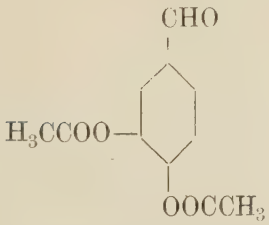
Gef.: C 38,71; H 2,66.

0,2781 g Subst.: 0,2406 g AgBr.

Ber.: Br 36,86.

Gef.: Br 36,82.

Diacetprotocatechualdehyd.



1,4 g Protocatechualdehyd werden in 20 ccm normaler Natronlauge gelöst und mit einer Lösung von 2 g Essigsäureanhydrid in 20—40 ccm Aether versetzt und gut durchgeschüttelt. Die Lösung trübt sich unter starker Erwärmung und zeigt bald saure Reaktion. Man fügt daher noch 4 ccm Natronlauge hinzu, um dauernd alkalische Reaktion zu behalten. Die ätherische Lösung wird abgelassen, getrocknet

und verdampft. Der Rückstand besteht aus einem gelben Oel, das erst nach längerem Stehen erstarrt (2 g). Man unterwirft es deshalb am besten der Destillation im Vakuum. Bei 14 mm Druck geht von 198—203° ein dickes, weißes Oel über, das jetzt beim Verreiben zu einer weißen kristallinischen Masse erstarrt. Aus verdünntem Methylalkohol umkristallisiert, bildet der Aldehyd Stäbchen, die sich in Methyl- und Aethylalkohol, Aether und Essigsäure lösen und bei 43—45° (korr.) schmelzen (Ausbeute 90%).

Analyse:

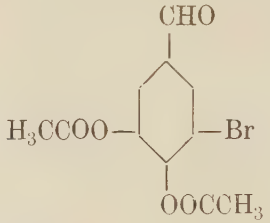
0,1986 g Subst.: 0,4322 g CO_2; 0,0848 g H_2O.

Für $C_{11}H_{10}O_5$ (Mol. Gew. 222):

Ber.: C 59,46; H 4,50.

Gef.: C 59,35; H 4,77.

5-Brom-diacetprotocatechualdehyd.



1,9 g 5-Brom-protocatechualdehyd werden mit 10 ccm Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler eine Stunde lang zum Sieden erhitzt. Die Lösung versetzt man mit 20 ccm Wasser und überschichtet mit Aether. Das Ganze wird durch Hineinwerfen von Eisstückchen gut gekühlt und mit Kaliumkarbonat alkalisch gemacht. Die wässrige Lösung wird abgelassen, die ätherische mit Natriumsulfat getrocknet, mit Tierkohle behandelt und verdampft. Der Rückstand besteht aus einem gelblichen Oel, das beim Anreiben kristallinisch erstarrt (2,1 g). Durch Zusatz von 3 ccm Wasser und 9 ccm Essigsäure wird das Rohprodukt zu einem feinen kristallinischen

Brei verrieben und abfiltriert (Ausbeute 100 %). Aus Methylalkohol bildet der Aldehyd würfelförmige Kristalle, die sich in Eisessig, Aether, Methyl- und Aethylalkohol lösen. Schmelzpunkt 82—84° (korr.).

Analyse:

0,1879 g Subst.: 0,3015 g CO_2; 0,0550 g H_2O.

Für $C_{11}H_9O_5Br$ (Mol. Gew. 301):

Ber.: C 43,85; H 2,99.

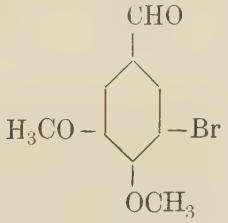
Gef.: C 43,76; H 3,27.

0,2750 g Subst.: 0,1701 g AgBr.

Ber.: Br 26,58.

Gef.: Br 26,32.

5-Brom-Vanillin-Methyläther.



1,1 g Brom-Protocatechualdehyd werden in 10 ccm Wasser und 2 ccm Natronlauge gelöst und unter Erwärmen auf dem Wasserbade und Umschütteln mit 2 ccm Methylsulfat versetzt. Nach beendeter Zugabe füge man nochmals 1 ccm Methylsulfat und 1 ccm Natronlauge hinzu und achte darauf, daß die Lösung zum Schluß alkalisch reagiert. Am Boden des Gefäßes sammelt sich ein hellbraunes Oel an, das nach dem Erkalten in Aether aufgenommen wird. Die ätherische Lösung wird getrocknet und verdampft. Der ölige Rückstand erstarrt beim Erkalten (0,85 g). Man löst ihn heiß in 8 ccm Methylalkohol und versetzt mit 1 ccm Wasser. Beim Erkalten kristallisieren feine weiße Nadeln, die bei

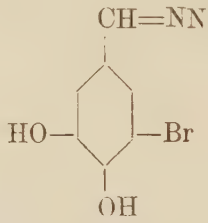
62—64° (korr.) schmelzen und in Alkohol und Methylalkohol löslich sind (Ausbeute ca. 63 %).

Analyse:

0,1707 g Subst.: 0,2750 g CO_2; 0,0586 g H_2O.
Für $C_9H_9O_3Br$ (Mol.-Gew. 245):
Ber.: C 44,08; H 3,67.
Gef.: C 43,94; H 3,84.

0,2042 g Subst.: 0,1580 g AgBr.
Ber.: Br 32,66.
Gef.: Br 32,92.

Hydrazon des 5-Brom-Protocatechualdehyds.



1 g Brom-Protocatechualdehyd werden in 15 ccm Eisessig gelöst und 1 g Phenyl-hydrazin in 4 ccm Eisessig hinzugefügt; mit etwas Wasser versetzt und auf dem Wasserbad im Vakuum eingeengt, darauf Chloroform hinzugegeben und mit Ammoniak ammoniakalisch gemacht. Beim Durchschütteln scheidet sich eine dicke weiße Masse ab, die an der Saugpumpe abfiltriert wird (1,4 g). Die Chloroformlösung wird von der wässrigen abgelassen, getrocknet und eingedampft. Es hinterbleibt noch eine geringe Menge eines braunen Oels, das, in wenig Chloroform aufgenommen, beim Impfen kristallisiert (Ausbeute an Rohprodukt 100 %). Aus 5 Teilen Alkohol und 10 Teilen Wasser kristallisiert der Körper in Prismen, die sich in Aether, Methyl- und Aethyl-

alkohol, Chloroform und Aceton lösen. Schmelzpunkt 138 bis 140° (korr.).

Analyse:

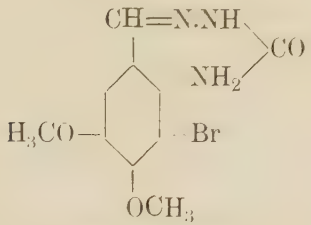
0,1684 g Subst.: 13 ccm N (17°, 758 mm).

Für $C_{13}H_{11}O_2BrN_2$ (Mol.-Gew. 307):

Ber.: N 9,12.

Gef.: N 9,06.

Semicarbon des 5-Brom-Vanillin-Methyl-äthers.



0,4 g 5-Brom-Vanillin-Methyläther werden in 4 ccm Eisessig und 2 ccm Wasser gelöst. Dazu gibt man eine Lösung von 0,28 g Semicarbazidchlorhydrat und 0,8 g Natriumacetat in 2,4 ccm Wasser. Es bildet sich sofort ein weißer Niederschlag, der über dem Brenner bis zur Lösung erhitzt wird. Beim Abkühlen erfolgt Kristallisation. Man filtriert ab und löst in 40 Teilen absoluten Alkohols. Beim Erkalten kristallisieren feine weiße Nadeln aus, die in Eisessig leicht löslich sind, schwerer in Alkohol und Methylalkohol und den übrigen Solventien. Schmelzpunkt 202–203° (korr.) (Ausbeute 100%).

Analyse:

0,1509 g Subst.: 17,9 ccm N (20°, 763 mm).

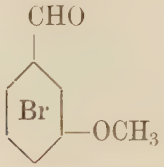
Für $C_{10}H_{12}O_3BrN_3$ (Mol.-Gew. 302,2):

Ber.: N 13,94.

Gef.: N 13,88.

2. Bromierung von m-oxy-benzaldehyd.

Brom-m-oxy-benzaldehyd.



1 g m-oxy-benzaldehyd löst man in 10 ccm Chloroform und gibt 2,5 ccm einer Brom-Chloroformlösung hinzu (2,1 ccm Brom auf 10 ccm mit Chloroform aufgefüllt enthalten 1/100 Mol Brom in 2,5 ccm). Dann erhitzt man kurze Zeit auf dem Wasserbad. Beim Abkühlen in Eis erfolgt gelblich-weiße Kristallisation (0,8 g). Es wird abfiltriert und aus verdünnter Essigsäure umkristallisiert. Die Substanz bildet feine, lange, weiße Nadeln, die in Alkohol, Methylalkohol, Aether, Chloroform, Benzol leicht löslich sind und bei 135° (korr.) schmelzen (Ausbeute ca. 50%).

Analyse:

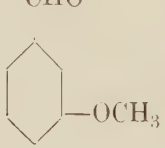
0,1820 g Subst.: 0,1714 g AgBr.

Für $C_7H_5O_2Br$ (Mol.-Gew. 201):

Ber.: Br 39,80.

Gef.: Br 40,07.

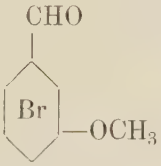
m-Methoxy-benzaldehyd.



Dieser bereits bekannte Körper wird aus 12 g m-oxy-benzaldehyd durch Lösen in 60 ccm Wasser, in 10 ccm Natronlauge und Zusatz von 10 ccm Methylsulfat erhalten. Das Gemisch erhitzt man auf dem Wasserbad und versetzt

nochmals mit 10 ccm Methylsulfat und 10 ccm Natronlauge abwechselnd in kleinen Portionen. Zum Schluß muß die Reaktion alkalisch bleiben. Das abgeschiedene Oel wird in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung getrocknet und verdampft. Das zurückbleibende Oel unterwirft man der Destillation. Es geht, wie gefordert, bei 234° über (Ausbeute ca. 90%).

Brom-3-methoxy-benzaldehyd.



0,8 g Brom-m-oxybenzaldehyd werden in 10 ccm Wasser und 1 ccm Natronlauge gelöst und unter Erwärmen auf dem Wasserbade mit 1 ccm Methylsulfat methyliert. Nach beendeter Zugabe setzt man nochmals 1 ccm Methylsulfat und 1 ccm Natronlauge hinzu, so daß die Reaktion am Schluß alkalisch bleibt. Das ausgeschiedene braune Oel wird in Aether aufgenommen, die Lösung getrocknet und verdampft. Als Rückstand bleibt ein gelbes Oel, das beim Erkalten kristallinisch erstarrt (0,8 g). Dieses bildet aus 10 Teilen Methylalkohol und 8 Teilen Wasser umkristallisiert schmale rhombische Platten, die bei 75—76° (korr.) schmelzen. Der Körper ist löslich in Alkohol, Methylalkohol, Aceton und Chloroform (Ausbeute 100%).

Analyse:

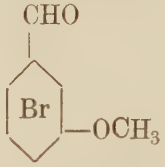
0,1748 g Subst.: 0,1539 g AgBr.

Für $C_8H_7O_2Br$ (Mol.-Gew. 215):

Ber.: Br 37,21.

Gef.: Br 37,46.

Brom-3-methoxy-benzaldehyd.



2,7 g 3-methoxy-benzaldehyd werden in 20 ccm Chloroform gelöst und dazu 5 ccm der bereits bei der Darstellung von Brom-m-oxybenzaldehyd verwandten Brom-Chloroformlösung gegeben. Da in der Kälte nur schwache Reaktion eintritt, wird die Lösung am Rückflußkühler erhitzt, während man aus einem Tropftrichter langsam die Bromlösung hinzufließen läßt. Die Zugabe wird so geregelt, daß man erst neu hinzutropfen läßt, wenn die weinrote Farbe des Reaktionsgemisches in gelb umgeschlagen ist. Die Bromierung ist je nach der angewandten Menge in einer bis mehreren Stunden beendet. Die Chloroformlösung wird verdampft, als Rückstand bleibt ein braunes Oel (5,1 g), das meistens beim Einstellen in Eis erstarrt. Sollte dieses nicht der Fall sein, so unterwerfe man es der Destillation im Vakuum. Aus 1 Teil Aether und 2 Teilen Petroläther schießen in der Kälte lange säulenförmige Kristalle aus. Der Aldehyd löst sich in Methyl- und Aethylalkohol, Aceton und Chloroform. Schmelzpunkt 75° (korr.) (Ausbeute 100%).

Analyse:

0,1684 g Subst.: 0,2746 g CO_2; 0,0504 g H_2O.

Für $C_8H_7O_2Br$ (Mol.-Gew. 215):

Ber.: C 44,65; H 3,25.

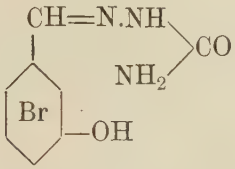
Gef.: C 44,47; H 3,34.

0,1573 g Subst.: 0,1371 g AgBr.

Ber.: Br 37,21.

Gef.: Br 37,09.

Semicarbazon des Brom-m-oxy-benzal-dehyds.



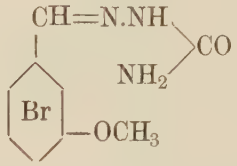
1 g Brom-m-oxy-benzaldehyd werden in 10 ccm Eisessig und 5 ccm Wasser gelöst. Darauf versetzt man mit einer Lösung von 0,7 g Semicarbazidchlorhydrat und 2 g Natriumacetat in 6 ccm Wasser. Es entsteht sofort ein dicker, weißer Niederschlag, der über dem Brenner bis zur Lösung erhitzt wird. Beim Abkühlen erfolgt Kristallisation (1,5 g). Der Niederschlag wird abfiltriert und aus der 25fachen Menge Methylalkohol umkristallisiert. Der Körper bildet lange, schmale Prismen, die sich in Alkohol und Aceton lösen, dagegen in Chloroform, Petroläther und Benzol unlöslich sind. Schmelzpunkt von 253° ab (korr.) unter Zersetzung (Ausbeute 100%).

Analyse:

0,1357 g Subst.: 0,1867 g CO_2; 0,0398 g H_2O.
Für $C_8H_8O_2BrN_3$ (Mol.-Gew. 258):
Ber.: C 37,21; H 3,10.
Gef.: C 37,51; H 3,28.

0,1721 g Subst.: 24 ccm N (17°, 747 mm).
Ber.: N 16,28.
Gef.: N 16,14.

Semicarbazon des Brom-3-methoxy-benzaldehyds.



1,7 g 3-methoxy-brom-benzaldehyd werden in 17 ccm Eisessig und 8,5 ccm Wasser gelöst, und eine Lösung von 1,2 g Semicarbazid-Chlorhydrat und 3,4 g Natriumacetat in 6 ccm Wasser hinzugefügt. Der sofort entstehende weiße Niederschlag wird abfiltriert (2,2 g). Aus Methylalkohol umkristallisiert bildet das Carbazon feine Stäbchen, die bei 251° (korr.) unter Zersetzung schmelzen, in Eisessig leicht löslich sind, schwer dagegen in Methyl- und Aethylalkohol (1:200), unlöslich in Wasser und den übrigen Lösungsmitteln (Ausbeute 100%).

Analyse:

0,0830 g Subst.: 10,8 ccm N (17°, 757 mm).

Für $C_9H_{10}O_2BrN_3$ (Mol.-Gew. 272):

Ber.: N 15,44.

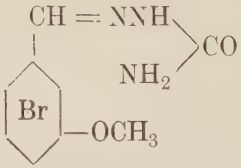
Gef.: N 15,26.

0,1197 g Subst.: 0,0819 g AgBr.

Ber.: Br 29,41.

Gef.: Br 29,12.

Semicarbazon des Brom-3-methoxy-benzaldehyds.



1 g Brom-3-methoxy-benzaldehyd werden in 10 ccm Eis-

essig und 5 ccm Wasser gelöst und mit einer Lösung von 0,7 g Semicarbazidchlorhydrat und 2 g Natriumacetat in 6 ccm Wasser versetzt. Es entsteht ein weißer Niederschlag, der abfiltriert wird (1,8 g). Er wird umkristallisiert aus 35 ccm Eisessig und 5 ccm Wasser. Aus Methylalkohol kristallisiert das Carbazon in feinen Stäbchen, deren Löslichkeitsverhältnisse denen des vorher dargestellten Semicarbazons entsprechen. Schmelzpunkt von 251° ab (korr.) unter Zersetzung (Ausbeute 100%).

Analyse:

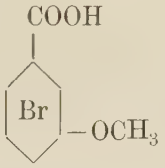
0,1530 g Subst.: 19,9 ccm N (16°, 755 mm).

Für $C_9H_{10}O_2BrN_3$ (Mol.-Gew. 272):

Ber.: N 15,44.

Gef.: N 15,27.

Oxydation des Brom-3-methoxy-benzaldehyds zur Säure.



1 g Brom-3-methoxy-benzaldehyd werden in 15 ccm Aceton gelöst und hierzu eine Lösung von 0,7 g Kaliumpermanganat in 15 ccm Wasser gegeben. Die Lösung erwärmt sich und nach Absetzen des ausgeschiedenen Manganschlammes ist die Flüssigkeit entfärbt. Es wird abfiltriert, das Filtrat alkalisch gemacht und zur Entfernung von unangegriffenem Aldehyd mit Aether durchgeschüttelt. Die abgelassene Acetonlösung säuert man an, es fällt ein weißer kristallinischer Niederschlag aus, der abfiltriert wird (0,6 g). Aus Wasser (1 : 75) kristallisiert der Körper in feinen, langen Nadeln, die bei 161—162° (korr.) schmelzen und in Alkohol,

Methylalkohol, Aceton, Chloroform und Benzol leicht löslich sind (Ausbeute ca. 60 %).

Analyse:

0,2047 g Subst.: 0,3124 g CO_2; 0,0591 g H_2O.

Für $C_8H_7O_3Br$ (Mol.-Gew. 231):

Ber.: C 41,56; H 3,03.

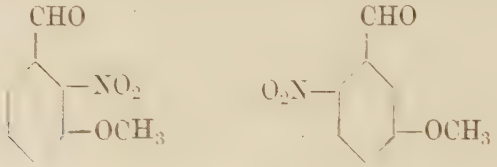
Gef.: C 41,62; H 3,23.

0,1540 g Subst.: 0,1255 g AgBr.

Ber.: Br 34,63.

Gef.: Br 34,54.

Nitrierung von 3-methoxy-benzaldehyd.

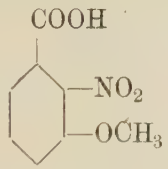


10 g Aldehyd werden bei −5° in 50 ccm Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,40 eingetröpfelt[6]. Das Gemisch wird stehen gelassen unter Beobachtung, daß die Temperatur nicht über 5° steigt. Sobald eine kleine Probe mit etwas Wasser verrieben erstarrt, gieße man die Lösung in Eiswasser, wobei sich das Gemisch der isomeren Aldehyde in festen weißen Flocken abscheidet. Läßt man die Salpetersäure noch längere Zeit nach dieser ersten Einwirkung mit den gebildeten mono-nitro-derivaten in Berührung, so erhält man di-nitro-derivate. Sobald also die erste Einwirkung konstatiert ist, gießt man das Reaktionsgemisch in Eiswasser, die Kristallmasse wird abgesaugt und zur Entfernung der noch anhaftenden Säure mit Sodalösung und Wasser gewaschen. Zur Trennung der Isomeren löst man die ge-

6. B. 22, 2350.

trocknete Masse in heißem Benzol. Beim Erkalten scheidet sich der reine 2-nitro-3-methoxy-benzaldehyd aus in rhombischen Tafeln und Säulen vom Schmelzpunkt 102°. Im kalten Benzol gelöst, bleibt ein Gemisch von 6-nitro- und 5-nitro-3-methoxy-benzaldehyd.

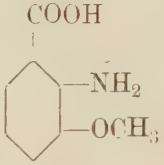
2-nitro-3-methoxy-benzoesäure.



5 g 2-nitro-3-methoxy-benzaldehyd werden in 15 ccm normaler Natronlauge und 15 ccm Wasser suspendiert. Sodann trägt man 1,45 g Kaliumpermanganat fein gepulvert ein und schüttelt das Ganze bei gewöhnlicher Temperatur in einer verschlossenen Flasche kräftig durch. Die Oxydation erfolgt schnell unter erheblicher Erwärmung. Vom ausgeschiedenen Manganschlamm filtriert man ab und säuert das Filtrat an. Dabei fällt ein weißer Niederschlag aus (2,5 g). Derselbe wird aus Aceton umkristallisiert. Der Körper schmilzt, wie in der Literatur angegeben, bei 249—251° unter Zersetzung[7]. Charakteristisch für die Nitrosäure ist das Kupfersalz, das in langen, spitzen Nadeln kristallisiert (Ausbeute 46%). Die Ausbeute läßt sich noch etwas verbessern, wenn man den abfiltrierten Manganschlamm mit etwas Alkohol und heißem Chloroform zur Wiedergewinnung des unangegriffenen Aldehydes auszieht. Die Chloroformlösung wird filtriert und eingedampft. Es hinterbleibt ein erheblicher Rückstand, den man nochmals auf angegebene Weise der Oxydation unterwirft. Es gelingt so, die Ausbeute noch um ca. 20% zu erhöhen.

7. B. 22, 2352.

2-amino-3-methoxy-benzoesäure.



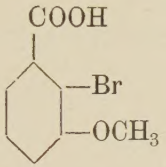
4 g Eisensulfat werden in 10 ccm Wasser gelöst, mit überschüssigem, konzentriertem Ammoniak gefällt und auf 93° erhitzt. In dies Reduktionsgemisch trägt man eine Lösung von 0,4 g 2-nitro-3-methoxy-benzoesäure in 4 ccm verdünntem Ammoniak nach und nach ein und erhitzt eine Viertelstunde auf dem Wasserbad, um den Eisenschlamm absitzen zu lassen. Die Lösung wird noch heiß filtriert. Nach dem Erkalten scheidet sich beim Ansäuern die Aminosäure ab (0,27 g). Aus Wasser umkristallisiert bildet die Säure zugespitzte Stäbchen, die bei 169—170° (korr.) schmelzen und leicht löslich sind in Alkohol, Eisessig und Aceton, unlöslich in Aether, Petroläther, Chloroform und Benzol (Ausbeute 90%).

Das bromwasserstoffsaure Salz der Aminosäure kristallisiert aus normaler Bromwasserstoffsäure in Platten und würfelförmigen Prismen aus. Es wird dargestellt, indem man 0,5 g Aminosäure in 5 ccm 13proz. und 5 ccm 47proz. Bromwasserstoffsäure löst und über Nacht stehen läßt. Die Säure kristallisiert hierbei in großen würfelförmigen Prismen, die an der Luft stark verwittern.

Analyse der Aminosäure:
0,1780 g Subst.: 0,3733 g CO_2; 0,0887 g H_2O.
Für $C_8H_9O_3N$ (Mol.-Gew. 167):
Ber.: C 57,48; H 5,38.
Gef.: C 57,20; H 5,57.
Analyse des kristallwasserfreien Salzes:
0,1847 g Subst.: 0,1399 g AgBr.

Für $C_8H_9O_3NHBr$ (Mol.-Gew. 248):
Ber.: Br 32,26.
Gef.: Br 32,23.

2-Brom-3-methoxy-benzoesäure.



Das zu dieser Reaktion erforderliche Kupferbromür wird dargestellt, indem man 2 g Kupfersulfat in 10 ccm Wasser löst und unter Zusatz von schwefliger Säure 6 ccm Kaliumbromidlösung hinzufügt. Es entsteht eine farblose Fällung von Kupferbromür, das abfiltriert und auf dem Wasserbad getrocknet wird.

0,5 g 2-amino-3-methoxy-benzoesäure werden in 12 ccm Wasser und 2 ccm 47proz. Bromwasserstoffsäure gelöst. Diese Lösung wird mit 3,5 ccm normaler Natriumnitritlösung + 6,5 ccm Wasser unter guter Kühlung mit Eis diazotiert. Zu der Diazolösung gibt man 0,8 g Kupferbromür in 8 ccm Wasser und 4 ccm 47proz. Bromwasserstoffsäure und erhitzt auf dem Wasserbad. Es erfolgt lebhafte Stickstoffentwicklung. Allmählich nimmt die Lösung eine grünliche Färbung an und nach längerem Erwärmen beginnt sich die Säure in langen Nadeln abzuscheiden. Beim Abkühlen erfolgt vollständige Kristallisation (0,55 g). Aus Wasser (1:40) bildet die Säure lange Nadeln, die bei 153—155° (korr.) schmelzen und in Alkohol, Methylalkohol, Aceton, Chloroform und Benzol leicht löslich sind (Ausbeute 90%).

Analyse:
0,1277 g Subst.: 0,1955 g CO_2; 0,0371 g H_2O.

Für $C_8H_7O_3Br$ (Mol.-Gew. 231):
Ber.: C 41,56; H 3,03.
Gef.: C 41,75; H 3,25.
0,1524 g Subst.: 0,1239 g AgBr.
Ber.: Br 34,63.
Gef.: Br 34,60.

Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit wurde im I. Chemischen Institut der Universität Berlin Mitte Mai 1909 begonnen und Anfang Juni 1910 vollendet.

Zur besonderen Freude gereicht es mir, Herrn Prof. Dr. R. Pschorr an dieser Stelle meinen wärmsten Dank auszusprechen für die Anregung zu dieser Arbeit und die vielen Ratschläge, mit denen er mich bei der Ausführung in fortgesetzter Liebenswürdigkeit unterstützte.

Gleichzeitig erlaube ich mir Seiner Excellenz Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. E. Fischer für das Wohlwollen und Interesse, das er mir und meiner Arbeit entgegenbrachte, ehrerbietigst zu danken.

Lebenslauf.

Am 29. Januar 1884 wurde ich, Willy Selle, evangelischer Konfession, zu Motzen b. Mittenwalde (Prov. Brandenburg) geboren als Sohn des Ziegeleibesitzers Max Selle und seiner Ehefrau Martha, geb. Braune. Meine Schulbildung erhielt ich auf dem Leibniz-Gymnasium zu Berlin, das ich Ostern 1904 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Darauf wurde ich an der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin immatrikuliert und widmete mich dem Studium der Naturwissenschaften, speziell der Chemie. Ostern 1905 bezog ich zu Tübingen die Eberhard-Karls-Universität. Dort bestand ich am 14. Januar 1908 das anorganische, am 10. März 1909 das organische Verbandsexamen. Ostern 1909 ließ ich mich wieder in Berlin immatrikulieren und begann hier am I. Chemischen Institut unter Leitung des Herrn Prof. Dr. R. Pschorr meine Dissertation, die ich Anfang Juni 1910 vollendete. Die Promotionsprüfung habe ich am 3. November 1910 cum laude bestanden.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Uebungen folgender Herren Professoren und Dozenten:

In Tübingen: Bülow, Bürker, v. Hüfner, Paschen, Wedekind, Wislicenus.

In Berlin: Börnstein, E. Fischer, Gabriel, Jahn, Landau, Landolt, Neuberg, Pringsheim, Pschorr, Riehl, Schultz, Schwendener, Warburg.

Ihnen allen werde ich dankbarstes Gedenken bewahren.